

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : <b>G01N 33/60</b>		<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/11477</b>
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>2. März 2000 (02.03.00)</b>
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/DE99/02597</b> (22) Internationales Anmeldedatum: <b>18. August 1999 (18.08.99)</b> (30) Prioritätsdaten: <b>198 37 882.3</b> <b>20. August 1998 (20.08.98)</b> <b>DE</b> (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D-80333 München (DE).</b> (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>GELLERT, Udo [DE/DE]; Maxburgring 23, D-76756 Bellheim (DE). MÜLLER, Fried- helm [DE/DE]; Bahnhofstrasse 106, D-76351 Linken- heim-Hochstetten (DE). STECKENBORN, Arno [DE/DE]; Stadtrandstrasse 467B, D-13589 Berlin (DE).</b>		(81) Bestimmungsstaaten: <b>US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b>  Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	

(54) Title: SEPARATION-COLUMN UNIT FOR A GAS-CHROMATOGRAPH AND METHOD FOR MAKING THE SAME

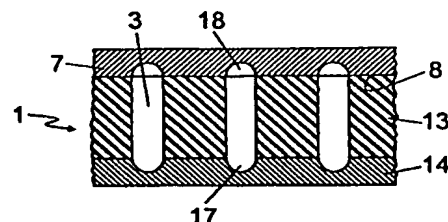
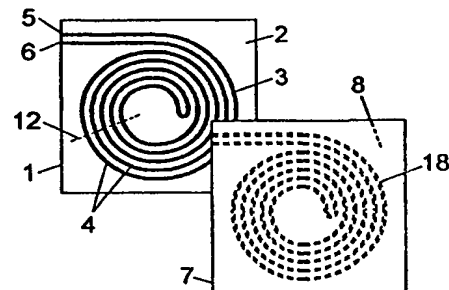
(54) Bezeichnung: TRENNSÄULEN-EINHEIT FÜR EINEN GASCHROMATOGRAPH UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTEL-  
LUNG

(57) Abstract

The present invention relates to a separation-column unit that comprises a support plate having, for example, a spiral trough formed on one of its sides as well as a cover plate arranged so as to be adjacent to said side. According to the present invention and in order to obtain a high-yield separation as well as a high loading capacity concerning the amount of flowing sample, the depth (d) of the trough (3) is preferably at least three times larger than the width (b) thereof. The bottom (17) of the trough (3) preferably has a rounded cross-section, and the cover plate (7) may include a corresponding groove (18).

(57) Zusammenfassung

Um bei einer Trennsäulen-Einheit, bestehend aus einer Trägerplatte mit einer darin auf einer Seite ausgebildeten, z.B. spiralförmig verlaufenden Rinne und einer an dieser Seite anliegenden Abdeckplatte, eine hohe Trennleistung bei gleichzeitig hoher Belastbarkeit in Bezug auf die durchströmende Probenmenge zu erzielen, ist die Tiefe (d) der Rinne (3) vorzugsweise um mindestens das Dreifache größer als ihre Breite (b). Der Boden (17) der Rinne (3) weist vorzugsweise einen abgerundeten Querschnitt auf, wobei die Abdeckplatte (7) eine entsprechende Nut (18) enthalten kann.



# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## Beschreibung

Trennsäulen-Einheit für einen Gaschromatograph und Verfahren zu ihrer Herstellung

5

10

Die Erfindung betrifft eine Trennsäulen-Einheit für einen Gaschromatograph mit einer Trägerplatte, die auf einer Seite eine in einem vorgegebenen Linienzug verlaufende Rinne enthält und auf dieser Seite mit einer Abdeckplatte abgedeckt ist. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Trennsäulen-Einheit.

15

20

25

Eine derartige Trennsäulen-Einheit ist aus der US-A-5 583 281 bekannt. Die Herstellung dieser Trennsäulen-Einheit ist in der US-A-5 575 929 beschrieben. Dabei wird in eine Trägerplatte aus Silizium durch isotropes Ätzen eine spiralförmig verlaufende Rinne mit halbkreisförmigem Querschnitt ausgebildet. In eine Abdeckplatte wird auf dieselbe Weise eine Nut mit ebenfalls halbkreisförmigem Querschnitt eingeätzt. Anschließend werden die beiden Platten miteinander verbunden, wobei sich die Rinne in der Trägerplatte und die Nut in der Abdeckplatte zu einer spiralförmigen Kapillare mit kreisrundem Querschnitt ergänzen. Die Kapillare läßt sich innen in bekannter Weise mit einer Trennphase belegen, um so die Trennsäule zu bilden.

30

35

In der Praxis werden jedoch Trennsäulen als Glaskapillare mit rundem Querschnitt ausgeführt, deren Innenfläche mit der Trennphase belegt ist. Aus wirtschaftlichen Gründen macht es kaum einen Sinn, solche Trennsäulen in einer Einheit, bestehend aus Trägerplatte und Abdeckplatte, auszubilden, zumal damit außer einer kleineren Bauweise keine erkennbaren technischen Vorteile erreicht werden. Vielmehr kann die Trennleistung der Trennsäule erheblich gemindert werden, wenn sich aufgrund von Geometriefehlern die Rinne in der Trägerplatte und die Nut in der Abdeckplatte nicht exakt decken und somit

kein kreisrunder Querschnitt der dabei gebildeten Kapillare zustande kommt.

5 Trennsäulen mit sehr kleinem Innendurchmesser der Kapillare, sogenannte narrow-bore-Säulen, zeichnen sich durch eine hohe Trennleistung aus, deren optimaler Wert bei einer bestimmten Geschwindigkeit der die Trennsäule durchströmenden Probe erreicht wird. Ein weiterer Vorteil solcher Trennsäulen besteht darin, daß sich bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten der  
10 Probe die Trennleistung nur geringfügig verringert, so daß die Analysenzeit ohne wesentliche Verschlechterung der Trennleistung drastisch verkürzt werden kann, was insbesondere für die on-line-Chromatographie wegen ihrer direkten Einbindung in den industriellen Regelprozeß von großer Bedeutung ist.  
15 Nachteilig ist dagegen die geringe Belastbarkeit dieser narrow-bore-Säulen durch die Menge der zu trennenden Probe, weil es bei größeren Probenmengen schnell zu Überladungseffekten der Trennphase und damit zu einer massiven Verschlechterung der Trennleistung kommt.

20

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine Trennsäule anzugeben, die sich sowohl durch eine hohe Trennleistung - auch bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten der Probe - als auch durch eine hohe Belastbarkeit in bezug auf  
25 die Probenmenge auszeichnet.

Gemäß der Erfindung wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß bei der eingangs angegebenen Trennsäulen-Einheit bzw. dem Verfahren zu ihrer Herstellung die Tiefe der Rinne größer als  
30 ihre Breite ist bzw. ausgebildet wird. Dadurch wird die für die chromatographische Trennung wirksame Fläche der Trennsäule im Vergleich zu ihrem Volumen vergrößert, so daß sowohl die Trennleistung als auch die Belastbarkeit der Trennsäulen-Einheit verbessert werden. Aufgrund dessen kann z. B. bei  
35 einer vorgegebenen Trennleistung die Länge der Trennsäule im Vergleich zu herkömmlichen Trennsäulen mit kreisförmigem

Querschnitt reduziert werden, so daß die Baugröße der Trennsäulen-Einheit entsprechend verringert werden kann.

Es ist zwar denkbar, bei herkömmlichen Trennsäulen die Glas-  
5 kapillare durch Pressen oder Walzen zusammenzudrücken, um so einen länglichen Querschnitt zu erzielen, jedoch variiert der dabei erzielte Querschnitt über seine Länge, weil die Stau-  
10 chung in der Querschnittsmitte aufgrund des dort geringeren Verformungswiderstands stärker erfolgt als an den Querschnittsenden. Dies hat zur Folge, daß auch die Strömungs-  
geschwindigkeit der Probe und damit die chromatographische Trennung über die Querschnittslänge variieren, so daß der am  
Ausgang der Trennsäule als Verlauf der Konzentration der zu  
bestimmenden Komponente der Probe über die Zeit registrierte  
15 sogenannte Peak verbreitert und somit die Trennleistung verringert wird. Da bei der erfindungsgemäßen Trennsäulen-Einheit die die Trennsäule bildende Rinne nicht durch Material-  
verformung, sondern durch Materialabtrag gebildet wird, kann  
ein über die Tiefe der Rinne, also die Querschnittslänge,  
20 besonders gleichmäßiger Querschnitt der Trennsäule erzielt werden, wodurch die theoretisch erhöhte Trennleistung auch in der Praxis erzielt wird.

Es ist auch bekannt geworden, die Belastbarkeit einer Trennsäulen-Einheit bei gleichbleibend hoher Trennleistung durch  
25 Parallelschalten mehrerer herkömmlicher Trennsäulen mit geringem Durchmesser zu erhöhen. Hierbei besteht jedoch das Problem, daß eine nicht völlig gleichmäßige Aufteilung des Probenstroms auf die einzelnen Trennsäulen und geringste Än-  
30 derungen im Durchmesser und in der Belegung der Trennsäulen zu unterschiedlichen Laufzeiten der Peaks führen, welche nach dem Zusammenführen am Ausgang der Trennsäulen-Einheit den Summen-Peak verbreitern und damit die Trennleistung ver-  
ringern. Demgegenüber sind bei der erfindungsgemäßen Trennsäulen-Einheit wegen der im folgenden noch näher angegebenen  
35 präzisen Fertigungs- und Belegungsmöglichkeiten weit höhere Trennleistungen bei Erhalt der hohen Belastbarkeit erzielbar.

Bei der erfindungsgemäßen Trennsäulen-Einheit ist die Tiefe der Rinne vorzugsweise um mindestens das Dreifache größer als ihre Breite, wobei die Breite in einem Bereich zwischen 100 und 150  $\mu\text{m}$  und die Tiefe in einem Bereich von 500 bis 600  $\mu\text{m}$  liegt.

Um auch im Bereich des Bodens der Rinne eine gleichmäßige Geschwindigkeitsverteilung der die Trennsäule durchströmenden Probe zu erzielen, weist die Rinne dort vorzugsweise einen abgerundeten, insbesondere halbrunden Querschnitt auf. Aus demselben Grund kann die Abdeckplatte auf ihrer der Trägerplatte zugewandten Seite eine sich mit dem Verlauf der Rinne deckende Nut mit einem ebenfalls abgerundeten, insbesondere halbrunden Querschnitt enthalten. Dabei ist davon auszugehen, daß das Nichtvorhandensein der Nut die Trennleistung in geringerem Maße beeinflußt als eine mangelhafte Deckungsgleichheit von Nut und Rinne.

Die Trägerplatte und die Abdeckplatte können an den Innenflächen zur Rinne in bekannter Weise mit einer Trennphase belegt sein, um so die chromatographische Trennung zu bewirken. Alternativ oder ergänzend hierzu sind die Trägerplatte und die Abdeckplatte an den Innenflächen zur Rinne porös ausgebildet, wobei über den Grad der Porösität das Adsorptionsvermögen der Innenflächen und damit ihr Trennvermögen einstellbar ist.

Um mit ein und derselben Trennsäulen-Einheit je nach Art der zu messenden Gase unterschiedliche Trennsäulenlängen einstellen zu können, kann die Trägerplatte und/oder die Abdeckplatte senkrecht zur Plattenebene verlaufende, durchgehende Löcher enthalten, die an den Enden der Rinne sowie an vorgegebenen dazwischenliegenden Stellen in die Rinne münden. Die Löcher bilden dabei den Probeneinlaß bzw. Probenauslaß für den dazwischenliegenden Abschnitt der Trennsäule. Vorzugsweise kann jedoch anstelle der Einstellung unterschiedlicher Trennsäulenlängen die Strömungsgeschwindigkeit der

Probe durch die Trennsäule verändert werden, was, wie eingangs bereits erwähnt, bei höheren Geschwindigkeiten zu keiner nennenswerten Einbuße in der Trennleistung führt.

- 5 Die Rinne kann beispielsweise in Form einer einfachen Spirale in der Trägerplatte ausgebildet sein, wobei zumindest das innenliegende Ende der Spirale durch eine Öffnung in der Trägerplatte oder Abdeckplatte nach außen führt. Um abrupte Querschnittsänderungen oder Strömungsumlenkungen im Bereich
- 10 des Probeneinlasses bzw. -auslasses zu vermeiden, verläuft die Rinne in der Trägerplatte vorzugsweise in Form einer Doppelspirale, wobei die Rinne an den beiden Enden der Doppelspirale seitlich aus der Trägerplatte austritt.
- 15 Alternativ verläuft die Rinne mäanderförmig und tritt an den beiden Enden seitlich aus der Trägerplatte heraus. Dies hat außerdem den Vorteil, daß neben der einfacheren Herstellbarkeit der Weg für die Probe beim Durchströmen der Trennsäule nicht über eine längere Strecke auf einer Seite der Rinne
- 20 länger als auf der anderen Seite ist, so wie dies bei einer spiralförmigen Rinne der Fall ist.

- Die Rinne kann durch anisotropes Ätzen in die Trägerplatte eingebracht werden. Vorzugsweise geschieht dies durch
- 25 Trockenätzen, insbesondere „Reactive Ion Etching“ (RIE) in Silizium. Dadurch lassen sich sehr steile Flanken der Rinne bilden, so daß der Querschnitt der Rinne und damit der Trennsäule über die Querschnittslänge lediglich in einem vernachlässigbaren Maß variiert. Alternativ kann die Rinne mittels
- 30 eines Lasers in die Trägerplatte eingebracht werden, wobei ebenfalls sehr steile Rinnenflanken erzielt werden. Mit einem modifizierten Materialabtrag, beispielsweise einem anderen Ätzmittel bzw. Ätzverfahren, wie isotropes Ätzen, oder einer anderen Wellenlänge des Lasers, läßt sich der Boden der Rinne
- 35 mit abgerundetem, insbesondere halbrundem Querschnitt ausbilden. Dies kann auch dadurch erreicht werden, daß die Trägerplatte aus einer ersten Materialsicht und einer

zweiten Materialschicht gebildet wird, wobei die Dicke der ersten Materialschicht der Tiefe der auszubildenden Rinne entspricht und wobei die zweite Materialschicht als Stoppschicht für den die Rinne ausbildenden Materialabtrag in der ersten Materialschicht dient. Hierdurch wird insbesondere eine über die Länge der zu bildenden Trennsäule gleichmäßige Tiefe der Rinne erzielt. Der Boden der Rinne wird dabei vorzugsweise innerhalb der zweiten Materialschicht ausgebildet, die bezüglich des verwendeten Materials besonders dazu geeignet ist, in ihr Vertiefungen mit halbrundem Querschnitt auszubilden. Entsprechendes gilt auch für die Abdeckplatte, in die vorzugsweise eine sich mit dem Verlauf der Rinne in der Trägerplatte deckende Nut mit abgerundetem, insbesondere halbkreisförmigem Querschnitt eingebracht wird. Dabei können der Boden der Rinne in der Trägerplatte und die Nut in der Abdeckplatte durch Spülen der Rinne bei auf der Trägerplatte aufliegender Abdeckplatte mit einer Ätzlösung gebildet werden, wodurch sichergestellt wird, daß sich die Rinne in der Trägerplatte und die Nut in der Abdeckplatte exakt decken.

20

Zur weiteren Erläuterung der Erfindung wird im folgenden auf die Figuren der Zeichnung Bezug genommen; im einzelnen zeigen:

- 25    Figur 1                    ein erstes Ausführungsbeispiel der erfindungsgemäßen Trennsäulen-Einheit mit voneinander gelöster Trägerplatte und Abdeckplatte und einer in Form einer Doppelspirale verlaufenden Trennsäule,
- 30    Figur 2                    ein weiteres Ausführungsbeispiel der Trennsäulen-Einheit mit einer in Form einer einfachen Spirale verlaufenden Trennsäule,
- Figur 3                    ein zusätzliches Ausführungsbeispiel der Trennsäulen-Einheit mit einer mäanderförmig verlaufenden Trennsäule und die
- 35



Figuren 4 bis 6 jeweils einen Teilquerschnitt durch die Trennsäulen-Einheit bei miteinander verbundener Trägerplatte und Abdeckplatte und mit unterschiedlichen Trennsäulen-Querschnitten.

5

Figur 1 zeigt eine Trägerplatte 1, in die auf einer Seite 2 eine Rinne 3 eingebracht ist. Die Rinne 3 verläuft dabei in einer Doppelspirale 4 und tritt an ihren Enden 5 und 6 seitlich aus der Trägerplatte 1 aus. Wegen der besseren Darstellbarkeit sind hier nur einige wenige Spiralumläufe gezeigt. Zur Bildung einer Trennsäulen-Einheit wird die Trägerplatte 1 auf ihrer Seite 2 mit einer Abdeckplatte 7 abgedeckt, wobei die Rinne 3 und die sie überdeckenden Bereiche der Abdeckplatte 7 eine Kapillare formen, die zur Bildung einer Trennsäule an ihren Innenflächen mit einer Trennphase belegt wird. Die seitlich aus der Trägerplatte 1 austretenden Enden 5 und 6 der Rinne 3 bzw. der Trennsäule dienen zum Probeneinlaß und -auslaß. Die Abdeckplatte 7 kann auf ihrer der Trägerplatte 1 zugewandten Seite 8 eine mit der Rinne 3 deckungsgleiche Nut 18 enthalten.

Bei dem in Figur 2 dargestellten Ausführungsbeispiel ist die Rinne 3 in der Trägerplatte 1 in Form einer einfachen Spirale 9 ausgebildet. Zum Probeneinlaß und -auslaß enthält die Abdeckplatte 7 zwei senkrecht zur Plattenebene verlaufende, durchgehende Löcher 10, die nach Verbindung der beiden Platten 1 und 7 an den Enden 5 und 6 der Rinne 3 in diese münden. Die Abdeckplatte 7 kann weitere durchgehende Löcher 11 enthalten, die an vorgegebenen Stellen in die Rinne 3 münden und als Probeneinlaß bzw. -auslaß dienen, wenn nur eine Teillänge der Trennsäule genutzt werden soll; anderenfalls sind die Löcher 11 verschlossen.

Wie Figur 3 zeigt, kann die Rinne 3 auch mäanderförmig in der Trägerplatte 1 ausgebildet sein, wobei die Rinne 3 an ihren Enden 5 und 6 wie bei dem Beispiel nach Figur 1 seitlich aus der Trägerplatte 1 austritt.

Figur 4 zeigt einen Teilquerschnitt durch die zusammengebaute Trennsäulen-Einheit nach Figur 1, 2 oder 3 entlang der Linie 12. Die Trägerplatte 1 besteht aus zwei unterschiedlichen Materialschichten 13 und 14, wobei in der an die Abdeckplatte 7 angrenzenden Materialschicht 13 die Rinne 3 mit einer Tiefe d ausgebildet ist, die etwa um das Vierfache größer als die Breite b der Rinne 3 ist. Die erste Materialschicht 13 besteht aus Silizium mit einer der Tiefe d der auszubildenden Rinne 3 entsprechenden Dicke, in der die Rinne 3 durch anisotropes Ätzen mit annähernd senkrechten Seitenflanken 15 eingebracht ist. Die zweite Materialschicht 14 dient als Ätzstopp und besteht hierzu aus Siliziumdioxid. Als Trägerplatte 1 dient hier z. B. eine 600 µm dicke Siliziumscheibe, in der durch Oxidation die zweite Materialschicht 14 aus Siliziumdioxid in einer Dicke von typischerweise 1 µm ausgebildet wird. In einer weiteren Siliziumscheibe 19 wird auf dieselbe Weise eine weitere Siliziumdioxid-Schicht 20 ausgebildet, wobei anschließend beide Siliziumscheiben 1 und 19 an ihren die Siliziumdioxid-Schichten 14, 20 tragenden Seiten durch „Silicon Fusion Bonding“ miteinander verbunden werden. Danach wird die Rinne 3 mit einer Breite b von z. B. 150 µm in der Siliziumscheibe 1 durch „Reactive Ion Etching“ erzeugt.

Bei dem gezeigten Ausführungsbeispiel ist die Innenfläche der von der Rinne 3 und der sie abdeckenden Abdeckplatte 7 gebildeten Kapillare mit einer flüssigen Trennphase 16 belegt, wobei zuvor das Silizium der ersten Materialschicht 13 im Bereich der Innenfläche der Rinne 3 in Siliziumdioxid umgewandelt werden kann. Alternativ hierzu kann das Silizium der ersten Materialschicht 13 im Bereich der Innenfläche der Rinne 3 in poröses Silizium umgewandelt werden und unmittelbar die Funktion der Trennphase übernehmen, wobei die Porosität und damit das adsorptive Verhalten des porösen Siliziums an den Seitenflanken 15 der Rinne 3 einstellbar ist.

Das in Figur 5 gezeigte Ausführungsbeispiel der erfindungsgemäßen Trennsäulen-Einheit unterscheidet sich von dem nach Figur 4 dadurch, daß der Boden 17 der Rinne 3 einen abgerundeten, hier halbkreisförmigen, Querschnitt aufweist. Dazu  
5 wird der Boden 17 der Rinne 3 durch ein weiteres, von dem Ätzprozeß zur Ausbildung der Seitenflanken 15 der Rinne 3 in der ersten Materialschicht 13 verschiedenes Ätzverfahren in die zweite Materialschicht 14 eingebracht.

- 10 Wie das Ausführungsbeispiel nach Figur 6 zeigt, kann zusätzlich die Abdeckplatte 7 auf ihrer an der Trägerplatte 1 anliegenden Seite 8 eine Nut 18 mit ebenfalls abgerundetem Querschnitt enthalten, die, wie bereits in Figur 1 gezeigt, deckungsgleich mit der Rinne 3 in einer Spirale verläuft. Um  
15 die Deckungsgleichheit zu gewährleisten, werden die Nut 18 und der abgerundete Boden 17 der Rinne 3 in einem Arbeitsgang durch Spülen der Rinne 3 bei aufliegender Abdeckplatte 7 mit einer Ätzlösung gebildet.

## Patentansprüche

1. Trennsäulen-Einheit für einen Gaschromatograph mit einer Trägerplatte (1), die auf einer Seite (2) eine in einem vor-  
5 gegebenen Linienzug verlaufende Rinne (3) enthält und auf dieser Seite (2) mit einer Abdeckplatte (7) abgedeckt ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Tiefe (d) der Rinne (3) größer als ihre Breite (b) ist.
- 10 2. Trennsäulen-Einheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Tiefe (d) der Rinne (3) um mindestens das Dreifache größer als ihre Breite (b) ist.
- 15 3. Trennsäulen-Einheit nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Breite (b) der Rinne (3) in einem Bereich zwischen 100 und 150 µm und ihre Tiefe (d) in einem Bereich zwischen 500 und 600 µm liegt.
- 20 4. Trennsäulen-Einheit nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Rinne (3) im Bereich ihres Bodens (17) einen abgerundeten, insbesondere halbrunden Querschnitt aufweist.
- 25 5. Trennsäulen-Einheit nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Abdeckplatte (7) auf ihrer der Trägerplatte (1) zugewandten Seite (8) eine sich mit dem Verlauf der Rinne (3) deckende Nut (18) mit einem abgerundeten, insbesondere halbrunden Querschnitt enthält.
- 30 6. Trennsäulen-Einheit nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägerplatte (1) und die Abdeckplatte (7) an den Innenflächen zur Rinne (3) mit einer Trennphase (16) belegt sind.
- 35 7. Trennsäulen-Einheit nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägerplatte

(1) und die Abdeckplatte (7) an den Innenflächen zur Rinne (3) porös ausgebildet sind.

5 8. Trennsäulen-Einheit nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägerplatte (1) und/oder die Abdeckplatte (7) senkrecht zur Plattenebene verlaufende, durchgehende Löcher (10, 11) enthält, die an den Enden der Rinne (3) sowie an vorgegebenen dazwischenliegenden Stellen in die Rinne (3) münden.

10

9. Trennsäulen-Einheit nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Rinne (3) in Form einer Doppelspirale (4) verläuft und an den beiden Enden (5, 6) der Doppelspirale seitlich aus der Trägerplatte (1) 15 heraustritt.

10. Trennsäulen-Einheit nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Rinne (3) mäanderförmig verläuft und an ihren beiden Enden (5, 6) seitlich aus 20 der Trägerplatte (1) heraustritt.

11. Verfahren zur Herstellung einer Trennsäulen-Einheit für einen Gaschromatograph, wobei auf einer Seite (2) einer Trägerplatte (1) durch Materialabtrag eine in einem vor- 25 gegebenen Linienzug verlaufende Rinne (3) eingebracht wird und die Trägerplatte (1) auf dieser Seite (2) mit einer Abdeckplatte (7) abgedeckt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Tiefe (d) der Rinne (3) größer als ihre Breite (b) ausgebildet wird.

30

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Rinne (3) durch anisotropes Ätzen in die Trägerplatte (1) eingebracht wird.

35 13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Rinne (3) mittels eines Lasers in die Trägerplatte (1) eingebracht wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Boden (17) der Rinne (3) durch einen gegenüber dem Einbringen der Rinne (3) modifizierten Materialabtrag mit abgerundetem, insbesondere halbrundem Querschnitt ausgebildet wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägerplatte (1) aus einer ersten Materialschicht (13) und einer zweiten Materialschicht (14) gebildet wird, wobei die Dicke der ersten Materialschicht (13) der Tiefe (d) der auszubildenden Rinne (3) entspricht und wobei die zweite Materialschicht (14) als Stoppschicht für den die Rinne (3) ausbildenden Materialabtrag in der ersten Materialschicht (13) dient.

15

16. Verfahren nach Anspruch 14 und 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Boden (17) der Rinne (3) innerhalb der zweiten Materialschicht (14) ausgebildet wird.

20 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß in der Abdeckplatte (7) eine sich mit dem Verlauf der Rinne (3) deckende Nut (18) mit abgerundetem, insbesondere halbkreisförmigem Querschnitt eingebracht wird.

25

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Boden (17) der Rinne (3) in der Trägerplatte (1) und die Nut (18) in der Abdeckplatte (7) durch Spülen der Rinne (3) bei auf der Trägerplatte (1) aufliegender Abdeckplatte (7) mit einer Ätzlösung gebildet werden.

30

1/3

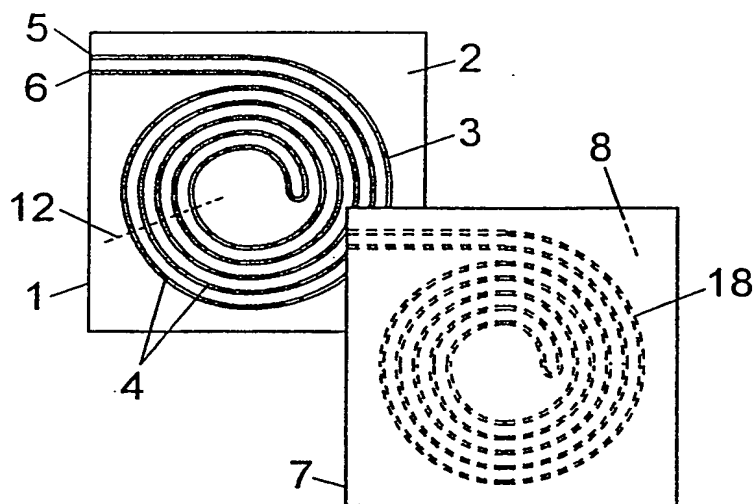


FIG. 1

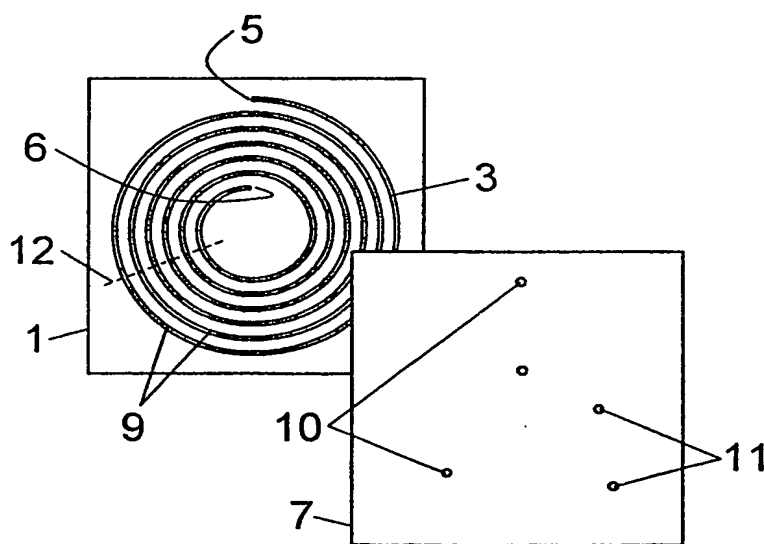


FIG. 2

2/3

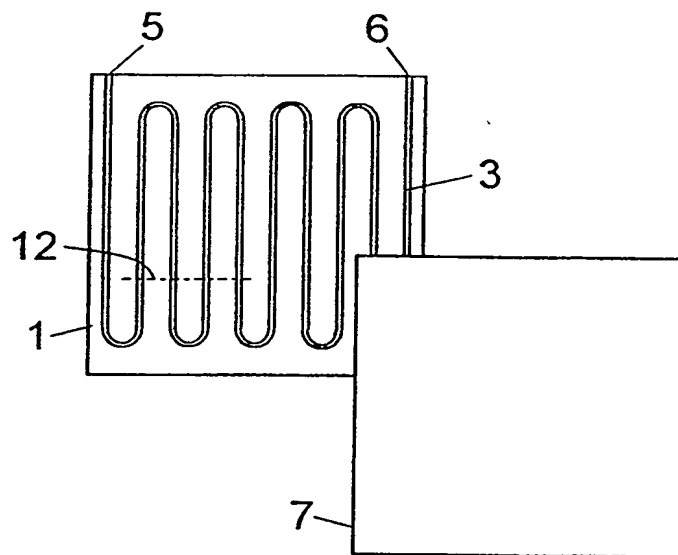


FIG. 3

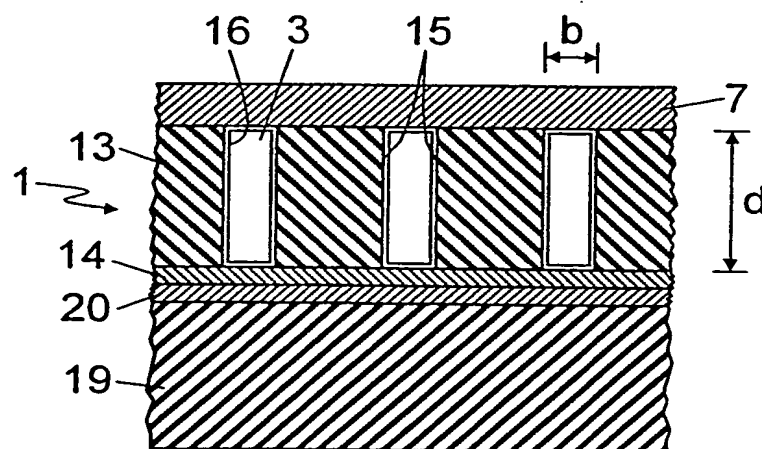


FIG. 4



3/3

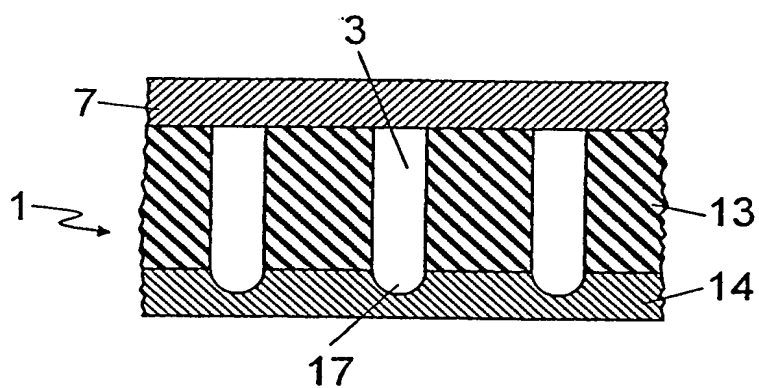


FIG. 5

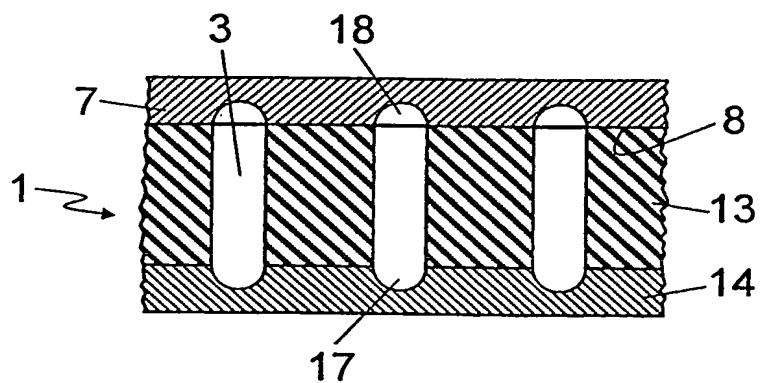


FIG. 6

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 99/02597

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 G01N30/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 98 54568 A (PERSEPTIVE BIOSYSTEMS INC) 3 December 1998 (1998-12-03) page 8, line 13 -page 9, line 20 ----	1, 2, 4, 11, 12
X	US 4 891 120 A (SETHI RAJINDER S ET AL) 2 January 1990 (1990-01-02) column 2, line 23 -column 5, line 15; figure 5 ----	1, 2, 10-12 7, 9, 15
Y	EP 0 750 190 A (ADVANCE KK) 27 December 1996 (1996-12-27) column 2, line 25-44 ----	7
Y	WO 97 28490 A (DOW CHEMICAL CO) 7 August 1997 (1997-08-07) page 3, column 16 -page 4, column 16 ----- -/--	15

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 February 2000

Date of mailing of the international search report

10/02/2000

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Müller, T

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 99/02597

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>US 5 116 495 A (PROHASKA OTTO J)</p> <p>26 May 1992 (1992-05-26)</p> <p>figure 3D</p> <p>-----</p>	9

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 99/02597

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9854568 A	03-12-1998	NONE	
US 4891120 A	02-01-1990	GB 2191110 A AT 62998 T EP 0268648 A WO 8707953 A	09-12-1987 15-05-1991 01-06-1988 30-12-1987
EP 0750190 A	27-12-1996	WO 9620401 A	04-07-1996
WO 9728490 A	07-08-1997	US 5783452 A AU 2257797 A EP 0877972 A	21-07-1998 22-08-1997 18-11-1998
US 5116495 A	26-05-1992	NONE	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/02597

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 G01N30/60

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 G01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	WO 98 54568 A (PERSEPTIVE BIOSYSTEMS INC) 3. Dezember 1998 (1998-12-03) Seite 8, Zeile 13 -Seite 9, Zeile 20 ---	1, 2, 4, 11, 12
X	US 4 891 120 A (SETHI RAJINDER S ET AL) 2. Januar 1990 (1990-01-02)	1, 2, 10-12
Y	Spalte 2, Zeile 23 -Spalte 5, Zeile 15; Abbildung 5 ---	7, 9, 15
Y	EP 0 750 190 A (ADVANCE KK) 27. Dezember 1996 (1996-12-27) Spalte 2, Zeile 25-44 ---	7
Y	WO 97 28490 A (DOW CHEMICAL CO) 7. August 1997 (1997-08-07) Seite 3, Spalte 16 -Seite 4, Spalte 16 --- -/--	15

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Februar 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10/02/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Müller, T

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/02597

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>US 5 116 495 A (PROHASKA OTTO J)</p> <p>26. Mai 1992 (1992-05-26)</p> <p>Abbildung 3D</p> <p>-----</p>	9

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/02597

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9854568	A	03-12-1998	KEINE		
US 4891120	A	02-01-1990	GB	2191110 A	09-12-1987
			AT	62998 T	15-05-1991
			EP	0268648 A	01-06-1988
			WO	8707953 A	30-12-1987
EP 0750190	A	27-12-1996	WO	9620401 A	04-07-1996
WO 9728490	A	07-08-1997	US	5783452 A	21-07-1998
			AU	2257797 A	22-08-1997
			EP	0877972 A	18-11-1998
US 5116495	A	26-05-1992	KEINE		

this Page Blank (uspto,





PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : <b>G01N 30/60</b>	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/11477</b> (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. März 2000 (02.03.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE99/02597 (22) Internationales Anmeldedatum: 18. August 1999 (18.08.99) (30) Prioritätsdaten: 198 37 882.3 20. August 1998 (20.08.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D-80333 München (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GELLERT, Udo [DE/DE]; Maxburgring 23, D-76756 Bellheim (DE). MÜLLER, Fried- helm [DE/DE]; Bahnhofstrasse 106, D-76351 Linken- heim-Hochstetten (DE). STECKENBORN, Arno [DE/DE]; Stadtrandstrasse 467B, D-13589 Berlin (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>

(54) Title: SEPARATION-COLUMN UNIT FOR A GAS-CHROMATOGRAPH AND METHOD FOR MAKING THE SAME

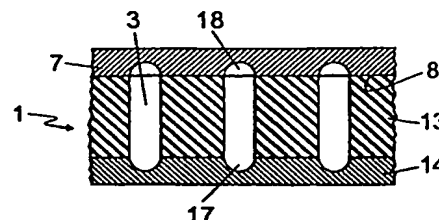
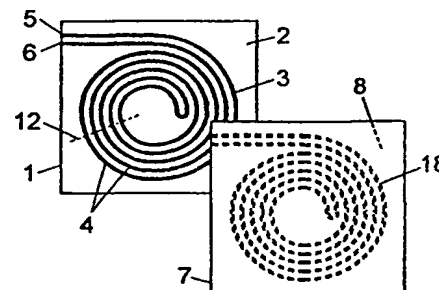
(54) Bezeichnung: TRENNSÄULEN-EINHEIT FÜR EINEN GASCHROMATOGRAPH UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTEL-  
LUNG

## (57) Abstract

The present invention relates to a separation-column unit that comprises a support plate having, for example, a spiral trough formed on one of its sides as well as a cover plate arranged so as to be adjacent to said side. According to the present invention and in order to obtain a high-yield separation as well as a high loading capacity concerning the amount of flowing sample, the depth (d) of the trough (3) is preferably at least three times larger than the width (b) thereof. The bottom (17) of the trough (3) preferably has a rounded cross-section, and the cover plate (7) may include a corresponding groove (18).

## (57) Zusammenfassung

Um bei einer Trennsäulen-Einheit, bestehend aus einer Trägerplatte mit einer darin auf einer Seite ausgebildeten, z.B. spiralförmig verlaufenden Rinne und einer an dieser Seite anliegenden Abdeckplatte, eine hohe Trennleistung bei gleichzeitig hoher Belastbarkeit in Bezug auf die durchströmende Probenmenge zu erzielen, ist die Tiefe (d) der Rinne (3) vorzugsweise um mindestens das Dreifache größer als ihre Breite (b). Der Boden (17) der Rinne (3) weist vorzugsweise einen abgerundeten Querschnitt auf, wobei die Abdeckplatte (7) eine entsprechende Nut (18) enthalten kann.



# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LJ	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						